

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    2 月 1 9 日  
Date of Application:

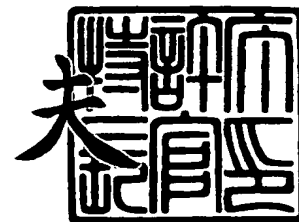
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 4 0 8 6 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 4 0 8 6 5 ]

出      願      人  
Applicant(s):                      ソニー株式会社  
   三菱瓦斯化学株式会社

2 0 0 4 年    2 月    6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0290644202

【提出日】 平成15年 2月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/306

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
    内

    【氏名】 嵯峨 幸一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会  
    社東京研究所内

    【氏名】 渡邊 広也

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会  
    社東京研究所内

    【氏名】 東 友之

【特許出願人】

    【識別番号】 000002185

    【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 000004466

    【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095821

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大澤 斌

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100095326

【弁理士】

【氏名又は名称】 畑中 芳実

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 023766

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0010728

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 洗浄方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 微細構造を有する被洗浄体を超臨界流体によって洗浄する方法において、

所定量の第三級アミン化合物を添加した超臨界流体を洗浄液として使用し、第三級アミン化合物を添加した超臨界流体に被洗浄体を接触させて洗浄する洗浄工程を有することを特徴とする洗浄方法。

【請求項 2】 洗浄工程において、常温、常圧下で気体状態の物質を超臨界流体に相転移させて洗浄液として使用するときには、気体状態の物質を被洗浄体に接触させ、次いで液体状態を経ることなく、被洗浄体に接触している気体状態の物質を超臨界流体に、直接、相転移させることを特徴とする請求項 1 に記載の洗浄方法。

【請求項 3】 洗浄工程に続いて、被洗浄体に接触している超臨界流体を液化することなく直接ガス化して被洗浄体を乾燥する工程を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の洗浄方法。

【請求項 4】 洗浄工程に続いて、超臨界流体のみを供給してリンス洗浄を施すリンス工程と、

次いで、被洗浄体に接触している超臨界流体を液化することなく直接ガス化して被洗浄体を乾燥する工程と

を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の洗浄方法。

【請求項 5】 微細構造を有する被洗浄体を超臨界流体によって洗浄する方法において、

1 槽の洗浄／乾燥チャンバを有する 1 槽式洗浄／乾燥装置を使用し、被洗浄体を収容した洗浄／乾燥チャンバに、超臨界流体に所定量の第三級アミン化合物を添加して供給し、被洗浄体を洗浄する工程と、

次いで、超臨界流体のみを洗浄／乾燥チャンバに供給して第三級アミン化合物を添加した超臨界流体を置換しつつ被洗浄体をリンス洗浄する工程と、

次いで、被洗浄体に接触している超臨界流体を液化することなく直接ガス化し

て除去し、被洗浄体を乾燥させる工程と

を有し、1槽の洗浄／乾燥チャンバ内で洗浄処理及び乾燥処理を順次行うことを特徴とする洗浄方法。

【請求項6】 被洗浄体を洗浄する工程において、常温、常圧下で気体状態の物質を超臨界流体に相転移させて洗浄液として使用するときには、気体状態の物質を洗浄／乾燥チャンバに導入し、次いで気体状態の物質を超臨界流体に、直接、相転移させ、続いて定量の第三級アミン化合物を供給、添加することを特徴とする請求項5に記載の洗浄方法。

【請求項7】 超臨界流体として超臨界二酸化炭素を使用することを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載の洗浄方法。

【請求項8】 第三級アミン化合物は、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びアルコキシアルキル基のうちの少なくとも一つの置換基を有する脂肪族アミン類であることを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の洗浄方法。

【請求項9】 第三級アミン化合物は、アリール基及びアラルキル基の少なくとも一つの置換基を有する芳香族アミン類であることを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の洗浄方法。

【請求項10】 第三級アミン化合物は、ヘテロ環式アミン類であることを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の洗浄方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、微細構造を有する被洗浄体を超臨界流体によって洗浄する方法に関し、更に詳細には、被洗浄体の微細構造に損傷を与えることなく、簡易なプロセスで被洗浄体を超臨界流体により洗浄する方法に関するものであって、特に半導体装置やマイクロマシンなどの製造に際し、間隙部、中空部、多孔質等からなる微細構造、或いは高アスペクト比の電極パターン等を有する基板の洗浄に最適な洗浄方法に関するものである。

##### 【0002】

**【従来の技術】**

近年の半導体装置の大規模化、高集積化に伴い、素子構造の微細化が益々進んでいる。L S I の製造では、今や線幅が 1 0 0 n m 以下になろうとしていて、必然的に、配線等の高アスペクト比（高さ／幅）のパターンが、基板上の材料膜にパターンエッチングを施すことにより形成されるようになっている。

パターンエッチング工程では、例えば基板に形成した材料膜上にレジスト膜を成膜し、次いでレジスト膜をパターンニングして所定のレジストパターンを有するレジストマスクを形成する。次いで、レジストマスクをエッチングマスクにして材料膜をエッチングしている。

従って、パターンエッチングにより形成するパターンのアスペクト比の増大に伴い、レジストパターンのアスペクト比も必然的に増大している。

**【0 0 0 3】**パターンエッチング後の薬液洗浄

通常、このようなパターン形成では、パターンエッチング工程に続くレジストマスクの除去工程に続いて、パターン形成した材料膜のパターン間に残留する微小な異物、例えばエッチング残渣を除去するために、薬液を用いた薬液洗浄、純水等のリンス液を用いたリンス洗浄等の一連の湿式洗浄処理、および乾燥処理を基板上の材料膜に施している。

また、同様に、レジストパターンの形成工程でも、レジストパターンを現像形成した後に、湿式洗浄処理および乾燥処理を施している。

**【0 0 0 4】**薬液洗浄の問題点

ところで、微細パターンの洗浄では、乾燥処理を行う際に、パターン間に残った薬液やリンス液と外部の空気との圧力差によって、材料膜上に形成したレジストパターンやパターンエッチングにより形成したパターン自体のパターン倒れが生じることが多い。

リンス洗浄で使用するリンス液、更には乾燥工程で使用する乾燥液等の液体が乾燥に際して高アスペクト比のレジストパターンや材料膜に形成したパターン（以下、断らない限りパターンと総称する）間から蒸発していくにつれて、パター

ン間に残留した液体の体積が減少する。これによって、液体の表面張力が生じて、パターン間に吸引力が発生するために、パターン倒れの現象が引き起こされる。

パターン間の吸引力の大小は、パターン間の気液界面で生じる表面張力に依存し、高アスペクト比のパターンでは、吸引力がより一層大きくなる。しかも、吸引力は、レジストパターンを倒すだけでなく、レジストパターンの下地層のパターンをも歪める力を有するので、吸引力を発生させるリンス液或いは乾燥液の表面張力は、リンス液或いは乾燥液の選択にとって重要な因子となる。

#### 【0005】

##### マイクロマシン製造の際の薬液洗浄

半導体装置の製造工程に付随するパターンエッチングの際のパターン倒れに似た現象は、マイクロマシンと呼ばれるような微小な可動素子の製造工程でも生じる。

先ず、図3を参照して、マイクロマシンによって構成されるGLVデバイスの構造を説明する。図3(a)はGLVデバイスの構成を示す斜視図であり、図3(b)は図3の線I-Iでの断面図である。

GLVデバイス70は、図3(a)に示すように、複数個のマイクロマシン72を共通基板78上に相互に並列で密に配置させたデバイスである。

GLVデバイスを構成するマイクロマシン72は、上面に光反射面74を有する静電駆動型ブリッジ76を備えた可動素子であって、ブリッジ76が静電引力、或いは静電反発力によって機械的に動いて、光反射面74と基板78との距離を調整することにより、例えば、反射する反射光の光強度を変調させることができる。

#### 【0006】

マイクロマシン72は、図3(b)に示すように、ガラス基板等の絶縁性基板78と、Cr薄膜等で絶縁性基板78上に形成されている基板側電極80と、基板側電極80に交差してブリッジ状に跨ぐ静電駆動型ブリッジ76とを備えている。

静電駆動型ブリッジ76と基板側電極80とは、その間の空隙部82によって

電氣的に絶縁されている。

#### 【0007】

静電駆動型ブリッジ76は、基板側電極80をブリッジ状に跨いで基板78上に立脚し、電極支持部材として設けられたSiN膜、ポリシリコン膜等からなるメンブレン84と、基板側電極80に対向して相互に平行にメンブレン84上に設けられた光反射膜兼メンブレン側電極86とから構成されている。

メンブレン84は、空隙部82を確保するように、基板側電極80に対向して所定間隔だけ離間し、かつ基板側電極80に対して相互に平行に光反射膜兼メンブレン側電極86を支持するために設けられている。

GLVデバイス70では、絶縁性基板78及び基板側電極80は、図3(a)に示すように、各マイクロマシン72の共通基板及び共通電極となっている。

#### 【0008】

基板側電極80と、基板側電極80に対向する光反射膜兼メンブレン側電極86との間に微小電圧を印加すると、静電現象によって静電駆動型ブリッジ76が基板側電極80に向かって接近し、また、電圧の印加を停止すると、離間して元の状態に戻る。

GLVデバイス70を構成するマイクロマシン72は、基板側電極80に対する静電駆動型ブリッジ76の接近、離間の動作により、光反射膜兼メンブレン側電極86の傾きを変えて、反射する光の強度を変調し、光変調素子として機能することができる。

ブリッジ76が駆動体として機能するために必要な中空構造は、メンブレン84と下部の基板側電極80の間に、最終的には除去される犠牲層を形成しておき、ブリッジ76を形成した後、犠牲層だけを選択的に除去することにより、形成される。

#### 【0009】

次に、図4及び図5を参照して、マイクロマシン72の作製方法を説明する。図4(a)から(d)及び図5(a)と(b)は、それぞれ、マイクロマシン72を作製する際の工程毎の断面図であって、図4(a)から(d)は図3(a)の線II-IIの断面に相当する断面図であり、図5(a)と(b)は、それぞれ、



図3 (a) I-Iの線の断面に相当する断面図である。

#### 【0010】

先ず、図4 (a) 及び図5 (a) に示すように、基板78上にW (タングステン) 膜等の金属膜を成膜し、パターンニングして基板側電極80を形成し、続いて基板78全面にアモルファスシリコン膜又はポリシリコン膜を成膜し、パターンニングして基板側電極80上に犠牲層88を形成する。

犠牲層88は、次のメンブレン84を形成するための支持層として機能し、後述のように、最終的には除去される。そのため、犠牲層88は、基板側電極80及びメンブレン側電極86を構成する酸化膜、窒化膜、及び金属膜に対して大きなエッチング選択比を有するアモルファスシリコン膜、ポリシリコン膜等で形成されている。例えば基板78としてSi基板を用いるときには、SiO<sub>2</sub> 又はPSG (リンドーパガラス) 等を、基板78としてSiO<sub>2</sub> 基板を用いるときには、ポリシリコン膜を用いる。

続いて、基板78全面にSiN膜を成膜し、パターンニングして、犠牲層88に接して、かつ犠牲層88上を跨ぎ、基板78上に立脚するメンブレン84を形成する。

更に、メンブレン84上を含めて基板78全面にAl膜からなるメンブレン側電極膜を成膜し、パターンニングしてメンブレン84上にメンブレン側電極86を形成する。

#### 【0011】

次に、図4 (b) に示すように、メンブレン側電極86上にレジスト膜を成膜し、続いてストライプ状のエッチングマスク90を形成する。

次いで、図4 (c) に示すように、エッチングマスク90を使って積層構造を基板側電極80までエッチングして、個々のマイクロマシンを形成するストライプ状の積層構造92に加工する。

#### 【0012】

次いで、図4 (d) 及び図5 (b) に示すように、犠牲層88をXeF<sub>2</sub>ガス等を用いたドライエッチング法により除去し、空隙部82を介して基板側電極80上を横断するメンブレン84及びメンブレン側電極86からなるブリッジ76

を形成することにより、マイクロマシン72を作製する。

### 【0013】

ところで、基板78上の積層構造をエッチングしてストライプ状の積層構造92にエッチング加工する際には、図6(a)に示すように、ストライプ状の積層構造92の両側及び基板側電極80上にエッチング残渣Aが発生する。

そこで、エッチング加工の終了後には、上述した半導体装置の製造工程でパターンエッチング工程に続く洗浄工程と同様にして、薬液を用いた薬液洗浄、リンス水によるリンス洗浄、及び乾燥処理を行って、積層構造92の両側及び基板側電極80上に残留するエッチング残渣を除去している。

しかし、従来の洗浄では、図6(b)に示すように、ストライプ状の積層構造92の両側及び基板側電極80上にエッチング残渣が除去されずに残ることが多い。

次いで、犠牲層88をドライエッチング法によりエッチング除去した際にも、図6(c)に示すように、ブリッジ76の両側及び基板側電極80上にエッチング残渣Aが残る。これは、図6(b)に示すように、積層構造92の両側に残るエッチング残渣の影響もある。

そのために、同様にして、薬液を用いた薬液洗浄、リンス水によるリンス洗浄、及び乾燥処理を行う。

### 【0014】

#### マイクロマシン製造の際の薬液洗浄の問題点

ところで、犠牲層88を選択的にエッチング除去して空隙部82を形成した後に行う洗浄では、通常の半導体製造工程に用いられるような、湿式洗浄および乾燥処理を行うと、ブリッジ76が、上述した表面張力によって発生する吸引力によって基板78に固着したり、損傷を受けたりすることが多い。

このため、従来のマイクロマシンの製造工程では、犠牲層88のエッチングを行った後、洗浄処理を行うことなく次の工程へ移行することが多かった。

しかし、これでは、エッチング残渣によりマイクロマシンの製造歩留まりの低下、信頼性の低下、素子特性の劣化等が起きる。

### 【0015】

### 従来の超臨界流体による洗浄

上述のように、マイクロマシン等の可動部を有する微細構造体の洗浄及び可動部を有しないパターンエッチング後の基板の洗浄とも、洗浄液の表面張力の大小が微細構造に与える損傷の大小に影響する。

表面張力による損傷を防止するためには、水より表面張力の小さな流体を用いて、例えば表面張力が約  $72 \text{ dy n / c m}$  である水に代えて、表面張力が約  $23 \text{ dy n / c m}$  であるメタノールを用いて、洗浄・乾燥することが考えられる。

水からの乾燥よりも水をメタノール置換した後に乾燥した方が、ブリッジ等の可動部の貼り付き、パターンの破壊を抑えることができるが、メタノールであっても、まだかなりの表面張力を有するために、可動部の破壊、パターン倒れ等の効果的な解決とはならない。

#### 【0016】

表面張力によるパターン倒れ等を解決するには、洗浄液、或いはリンス液として表面張力がゼロである流体を用いるか、又はリンス洗浄に使用した通常のリンス液を表面張力がゼロの流体で置換した後、乾燥することである。

表面張力がゼロの流体とは、超臨界状態の流体、つまり超臨界流体であって、超臨界とは、物質に固有の臨界温度および臨界圧力以上の条件下で物質がとる状態相の一つである。超臨界状態では、他の液体や固体に対する溶解力は、その物質の液体状態のときの溶解力とはほぼ同等であるにもかかわらず、その粘度が著しく小さく、拡散係数が極めて大きいという特異な性質を有していて、言わば、気体の状態を持った液体と言える。

超臨界流体は、気液界面を形成しないので、表面張力はゼロになる。従って、表面張力が存在しない超臨界状態で乾燥すれば、パターン倒れは全く生じないことになる。

超臨界流体は、周囲の圧力を臨界圧力以下に減ずることにより速やかにガス化するので、超臨界流体による洗浄後の乾燥は、超臨界状態の流体を放出した後、減圧してガス化すれば良いので容易である。

#### 【0017】

例えばエッチング処理により犠牲層を除去したマイクロマシン、あるいはアス

ペクト比の大きい微細加工パターンを形成した基板を被洗浄体として超臨界流体により洗浄する際には、エッチング液に浸漬しているそれら被洗浄体を直接に耐圧容器に収容している超臨界流体に接触させることにより、被洗浄体に付着したエッチング液を超臨界流体に溶解させ、エッチング液と共にエッチング残渣を除去することができる。

また、エッチングした後、洗浄液で洗浄処理したときには、洗浄液に浸漬している被洗浄体を、洗浄処理の後、更に別の液体、例えばリンス液によるリンス処理をしたときには、リンス液に浸漬している被洗浄体を直接超臨界流体に接触させる。

#### 【0018】

また、別法として、被洗浄体、例えばパターンエッチングが終了したウエハをウェットエッチングに使用したエッチング液に浸漬させた状態で、超臨界流体となり得る物質（以下、超臨界物質と記す）の液体でエッチング液を置換する。続いて、ウエハが保持されている系内の圧力および温度を調整することで、超臨界物質を気体にすることなく、直接、超臨界流体として、超臨界流体によりウエハを洗浄する。次いで、減圧して、超臨界物質を気化させて放出する。

以上の工程を経ることにより、被洗浄体の微細構造を気液界面に曝すことなく乾燥することができるので、洗浄液、リンス液等の表面張力によるパターン倒れが生じない。マイクロマシンの洗浄処理でも、空隙部の破壊を防止している（特開2000-91180号公報および特開平9-139374号公報参照）。

尚、エッチングに続いて洗浄するときには洗浄液を、更に洗浄液をリンス液で置換したときにはリンス液を、或いはリンス液を別の液体で置換したときには、それらの液体を超臨界物質で置換する。

#### 【0019】

続いて、超臨界流体を収容している耐圧容器の温度を臨界温度以上に保ったままで、耐圧容器内部の圧力を臨界圧力以下に減圧することにより、超臨界流体をガス化して排出し、次いで、被洗浄体を大気中に取り出す。

超臨界流体の表面張力は極めて小さいので、超臨界流体が被洗浄体の微細構造の表面から離脱する際に、超臨界流体が表面張力により微細構造に与える応力は

無視し得る程度に小さい。従って、洗浄に際し、超臨界流体が微細構造に損傷を与えるようなことは生じない。

即ち、微細構造を有する物の製造では、超臨界流体を洗浄液として用いることにより、微細構造に変形や損傷を与えることはなく、エッチング処理中に付着した洗浄液等を効果的に除去することができる。

#### 【 0 0 2 0 】

洗浄に使用する超臨界物質としては、二酸化炭素、窒素、アンモニア、水、アルコール類、低分子量の脂肪族飽和炭化水素類、ベンゼン、ジエチルエーテルなどの超臨界流体となることが確認されている多くの物質がある。

これらの超臨界物質のうち、超臨界温度が 3 1 . 3 ℃ と室温に近い二酸化炭素は、取り扱いが容易であること及び被洗浄体が高温に曝されないで済む理由から、洗浄処理で好ましく用いられる物質の一つである。

#### 【 0 0 2 1 】

ところで、超臨界流体として一般的に用いられている二酸化炭素は、超臨界流体の状態では無極性有機溶剤のような性質を有するので、超臨界流体の二酸化炭素（以下、超臨界二酸化炭素と記す）単体の溶解性能に選択性が生じる。

超臨界二酸化炭素は、低分子の有機物の除去、例えば露光前レジストの除去は可能であるが、エッチング残渣のような高分子化した有機物や、無機化した混合化合物のような汚染物質の除去や酸化膜の除去に必ずしも効果があるとはいえない。

#### 【 0 0 2 2 】

そこで、従来は、超臨界二酸化炭素で乾燥を行う前に、溶解力や酸化分解力に優れた従来から実績のある、薬液による湿式洗浄を行っている。例えば、気液界面の表面張力による破壊を防止するために、被洗浄体の洗浄後に、気体に曝すことなく被洗浄体を薬液からリンス液へ移載した後、リンス液を直接乾燥させることなく超臨界二酸化炭素に置換している（特開 2 0 0 1 - 1 6 5 5 6 8 号公報参照）。

また、レジスト残渣の除去を目的とする場合、有機アミン化合物を被洗浄体の微細構造中に溶解し、その後、超臨界二酸化炭素で有機アミン化合物を除去する

方法が提案されている（特開平10-260537号公報、図1参照）。

ここで、有機アミン化合物とは、アンモニアの水素原子の1つまたはそれ以上をアルキル基、アリール基などの他の官能基に置換した有機化合物である。

#### 【0023】

##### 【特許文献1】

特開平10-260537号公報（図1）

#### 【0024】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、超臨界流体を用いた前掲公報に記載の洗浄方法には、次のような問題があった。

即ち、請求項に記載の有機アミン化合物は、超臨界二酸化炭素と反応するために、溶解助剤の効果が生じず、洗浄効果が得られないことである。超臨界流体として一般的に用いられている二酸化炭素は、常温、常圧の状態では、極めて不活性で、反応性が殆どないものの、有機アミン化合物として第1級アミンおよび第2級アミンを用いたときには、超臨界流体の状態では、これらの第1級アミンおよび第2級アミンと反応してしまう。その結果、有機アミン化合物は、汚染物に対して洗浄力を発揮できないばかりでなく、洗浄槽や付属の配管が固体状の生成物によって詰まってしまうというトラブルが引き起こされることになる。

#### 【0025】

以上説明したように、従来の超臨界流体による洗浄方法は、必ずしも満足できるものではなかった。

そこで、本発明の目的は、微細構造を有する被洗浄体を超臨界流体により簡易なプロセスで効果的に洗浄能力を発揮させる方法を提供することである。

#### 【0026】

##### 【課題を解決するための手段】

有機アミン化合物を溶解助剤として使用したときに、トラブルが生じるのは、二酸化炭素分子が第1級アミンおよび第2級アミンのN-H結合の間に侵入してカルボン酸を生成することに原因がある。

本発明者は、溶解助剤としてN-H結合を有しない第三級アミン化合物を用い

ることを着想し、第三級アミン化合物を溶解助剤として使えば、二酸化炭素の侵入によるカルボン酸の生成は起こらないことを実験により見出し、本発明を発明するに到った。

#### 【0027】

上記目的を達成するために、本発明に係る洗浄方法（以下、第1の発明方法と言う）は、微細構造を有する被洗浄体を超臨界流体によって洗浄する方法において、

所定量の第三級アミン化合物を添加した超臨界流体を洗浄液として使用し、第三級アミン化合物を添加した超臨界流体に被洗浄体を接触させて洗浄する洗浄工程を有することを特徴としている。

#### 【0028】

本発明方法の好適な実施態様では、洗浄工程において、常温、常圧下で気体状態の物質を超臨界流体に相転移させて洗浄液として使用するときには、気体状態の物質を被洗浄体に接触させ、次いで液体状態を経ることなく、被洗浄体に接触している気体状態の物質を超臨界流体に、直接、相転移させる。

これにより、被洗浄体が気液界面に接することがないので、表面張力による損傷を受けるようなことがなくなる。

#### 【0029】

本発明方法の好適な実施態様では、洗浄工程に続いて、被洗浄体に接触している超臨界流体を液化することなく直接ガス化して被洗浄体を乾燥する工程を有する。

また、本発明方法の更に好適な実施態様では、洗浄工程に続いて、超臨界流体のみを供給してリンス洗浄を施すリンス工程と、

次いで、被洗浄体に接触している超臨界流体を液化することなく直接ガス化して被洗浄体を乾燥する工程と

を有する。

#### 【0030】

本発明に係る別の洗浄方法（以下、第2の発明方法と言う）は、微細構造を有する被洗浄体を超臨界流体によって洗浄する方法において、

1 槽の洗浄／乾燥チャンバを有する 1 槽式洗浄／乾燥装置を使用し、被洗浄体を収容した洗浄／乾燥チャンバに、超臨界流体に所定量の第三級アミン化合物を添加して供給し、被洗浄体を洗浄する工程と、

次いで、超臨界流体のみを洗浄／乾燥チャンバに供給して第三級アミン化合物を添加した超臨界流体を置換しつつ被洗浄体をリンス洗浄する工程と、

次いで、被洗浄体に接触している超臨界流体を液化することなく直接ガス化して除去し、被洗浄体を乾燥させる工程と

を有し、1 槽の洗浄／乾燥チャンバ内で洗浄処理及び乾燥処理を順次行うことを特徴としている。

### 【0031】

第 1 及び第 2 の発明方法で、具体的には、第三級アミン化合物は、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びアルコキシアルキル基のうちの少なくとも一つの置換基を有する脂肪族アミン類である。

また、第三級アミン化合物は、アリール基及びアラルキル基の少なくとも一つの置換基を有する芳香族アミン類である。

更には、第三級アミン化合物は、ヘテロ環式アミン類である。

### 【0032】

第 1 及び第 2 の発明方法で利用できる第三級アミン化合物の具体例を列举すると、以下のようなになる。

第三級アミン化合物の具体例として、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びアルコキシアルキル基のうちの少なくとも一つの置換基を有する脂肪族アミン類は、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリイソアミルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ(2-エチルヘキシル)アミン、トリ-*n*-デシルアミン、トリ-*n*-ドデシルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルジアミノメタン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 2-プロパンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエ



チレントリアミン、N, N-ジメチルエチルアミン、N, N-ジメチルイソプロピルアミン、N, N-ジメチル-n-ブチルアミン、N, N-ジメチル-n-オクチルアミン、N, N-ジメチル-n-デシルアミン、N, N-ジメチル-n-ドデシルアミン、N, N-ジメチル-n-テトラデシルアミン、N, N-ジメチル-n-ヘキサデシルアミン、N, N-ジメチル-n-オクタデシルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジエチルシクロヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジ-n-ブチルエタノールアミン、N, N-ジメチル-n-プロパノールアミン、N, N-ジメチル-i s o-プロパノールアミン、トリス(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)アミン、N, N-ジメチルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミンなどである。

#### 【0033】

また、アリール基及びアラルキル基の少なくともいずれかの置換基を有する芳香族アミン類の例は、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N, N-ジメチルトルイジン、N, N-ジエチルトルイジン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジエチルベンジルアミン、N, N-ジベンジルヒドロキシルアミンなどである。

#### 【0034】

更には、ヘテロ環式アミン類の例は、N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-メチルピロール、N-エチルピロール、N-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピロール、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノナン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 7]-7-ウンデカンなどである。

#### 【0035】

第 1 及び第 2 の発明方法で第三級アミン化合物を使用するときには、これらの具体例の溶解助剤を、単独で、または複数種を組み合わせ、超臨界物質に添加する。また、溶解助剤と超臨界物質は必ずしも均一に混合されている必要は無い。

ただし、臨界点以上の任意の温度、圧力条件下で、均一に溶解している場合、超臨界物質に対する溶解助剤の添加量の総和は、超臨界物質が二酸化炭素である場合、超臨界物質（超臨界流体）中 0.1 mol % 以上の濃度である。溶解助剤の濃度が、この濃度下限未満のときには、高分子化したエッチングの残渣物を除去することが難しい。

#### 【 0 0 3 6 】

また、溶解助剤は、一般に、臨界温度および臨界圧力が超臨界物質、例えば二酸化炭素より高い。従って、超臨界物質と溶解助剤との混合流体の臨界温度および臨界圧力は、超臨界物質単独の臨界温度および臨界圧力は高くなるので、溶解助剤が超臨界物質に良く溶解するように、例えば超臨界物質として二酸化炭素を使用するときには、超臨界流体の温度及び圧力を、40℃以上及び10MPa以上に高く保持することが望ましい。

#### 【 0 0 3 7 】

第 1 及び第 2 の発明方法では、浸透性に優れた超臨界流体に第三級アミン化合物を溶解助剤として添加することにより、被洗浄体の微細構造の隙間に超臨界流体と共にこれらの溶解助剤が供給される。これらの溶解助剤は、被洗浄体の洗浄対象物、例えばエッチング後のレジスト残渣や高分子化したエッチング残渣物（以下、単に残渣物と記す）と反応し、溶解、除去する洗浄能力を持っている。

これにより、被洗浄体、例えばエッチングによって微細構造を形成した後の基板の残渣物等の洗浄対象物を超臨界流体によって洗浄、除去する洗浄能力が向上する。

しかも、超臨界流体は気体より密度が高いので、除去された残渣物は、薬液および超臨界流体と共に微細構造から容易に離脱して洗い流される。従って、従来のような湿式洗浄を行うことなく、微細構造の隙間の残渣物を確実に除去することができる。

## 【0038】

第1及び第2の発明方法では、超臨界流体として、常温付近で超臨界流体となる二酸化炭素が好ましく用いられる。ただし、第1及び第2の発明方法では、超臨界二酸化炭素の他にも、窒素、トルエン、低分子量の脂肪族飽和炭化水素、ベンゼンなどの無極性の超臨界流体を用いることができる。

また、第1及び第2の発明方法では、上述した溶解助剤の超臨界流体に対する溶解性向上のために、溶解助剤に共に、別の第三級アミン化合物や有機溶剤を超臨界流体に添加しても良い。

## 【0039】

## 【発明の実施の形態】

以下に、実施形態例を挙げ、添付図面を参照して、本発明の実施の形態を具体的かつ詳細に説明する。

実施形態例1

本実施形態例は本発明に係る洗浄方法の実施形態の一例であって、図1は本実施形態例の方法を実施する際に使用する洗浄／乾燥装置の構成を示すフローシートである。

まず、図1を参照して、本実施形態例の方法を実施する際に使用する洗浄／乾燥装置の構成を説明する。洗浄／乾燥装置10は、前述したような複数個の微細構造体Wを被洗浄体としてカセットに収容して洗浄／乾燥処理するバッチ式の洗浄／乾燥装置である。

## 【0040】

洗浄／乾燥装置10は、図1に示すように、上部に開口部12を有し、開口部12を介して導入された被洗浄体Wを収納する処理室14を内部に有するチャンバ16と、開口部12を密閉する蓋18と、処理室14に処理流体を供給する流体供給源20と、流体供給源20から処理流体を処理室14内に導入する流体供給手段と、第三級アミン化合物を処理流体に供給する第三級アミン化合物供給源22と、第三級アミン化合物供給源22から処理流体に第三級アミン化合物を添加する第三級アミン化合物供給手段と、被洗浄体の処理に供された処理流体を処理室14から排出する流体排出手段とを備えている。

処理流体とは、被洗浄体のエッチング残渣を除去する洗浄液、或いはリンス液として使用される超臨界流体を言う。尚、第三級アミン化合物を添加した超臨界流体を処理流体と言うこともある。但し、後述するように、洗浄工程に入る前に、処理室 14 でウェットエッチング法によりエッチングする際には、エッチング工程での処理流体は、エッチャントを意味する。本実施形態例では、超臨界流体として超臨界二酸化炭素を使用する。

#### 【0041】

被洗浄体 W は、開口部 12 を介して処理室 14 に搬入出される。開口部 12 を蓋 18 で密閉できるように、処理室 14 の開口部 12 の開口縁と蓋 18 との間には、シール部材として O リング 24 が配されている。蓋 18 は、ねじ等の締め付け具 26 によって処理室 14 に連結され、処理室 14 を密閉する。つまり、O リング 24 を介した蓋 18 を締め付け具 26 で締め付けることにより、処理室 14 の内部を完全に密閉された状態にすることができる。

また、処理室 14 の内部には、複数個の被洗浄体 W を載置、保持するための被洗浄体保持カセット 28 を配置することができる。

#### 【0042】

流体供給手段は、処理流体を所定の圧力及び所定の温度に制御する圧力・温度制御手段 30 と、三方弁 32 と、処理室 14 に配設された流体供給ポート 34 とで構成され、流体供給源 20 から三方弁 32 及び流体供給ポート 34 を介し、圧力・温度制御手段 30 によって所定の圧力及び温度に制御された処理流体を処理室 14 内に導入する。

また、第三級アミン化合物供給手段は、流量調整弁 36 を介して第三級アミン化合物供給源 22 から三方弁 32 の供給口 38 に第三級アミン化合物を供給し、流量調節弁 36 の開度調整により処理室 14 に入る処理流体に所定量の第三級アミン化合物を添加する。

流体排出手段は、処理室 14 に設けられた流体排出ポート 40 と、排圧弁 42 と、排圧弁 42 を介して流体排出ポート 40 に接続された排出液分離装置 44 とから構成されている。

#### 【0043】

排圧弁 42 は、処理室 14 の内部圧力が設定圧力以上になると開き、処理室 14 内に導入された処理流体を排出する機能を有する。つまり、排圧弁 42 によって、処理室 14 内の圧力を所定圧力に保つことができる。

排出液分離装置 44 は、気液分離装置であって、圧力を大気圧に低下させることにより、排出された、第三級アミン化合物を含む超臨界二酸化炭素を気体成分と液体成分に分離する。気体成分は超臨界二酸化炭素が気化したものであって、排ガスとして気体回収装置（図示せず）により回収される。液体成分は、第三級アミン化合物等が液体として分離されたものであって、排出液として回収される。

回収された排気ガスは、二酸化炭素等であって、再利用することもできる。また、回収された排出液も同様に再利用できる。

#### 【0044】

更に、チャンバ 16 の側壁 16a には、処理室 14 内に導入された処理流体を加熱して所定の温度に保持する加熱手段 46 が備えられている。

加熱手段 46 は、電熱線のような加熱媒体で構成され、処理室 14 の外部に設けられた電源（図示せず）から電熱線に供給する電力を制御して、加熱手段 46 の温度を所定の温度に制御する温度制御装置 48 を備えている。

#### 【0045】

本洗浄／乾燥装置 10 は、複数個の被洗浄体 W をバッチ式で洗浄する装置であるが、枚葉式処理の洗浄／乾燥装置も、基本的には本洗浄／乾燥装置 10 と同様の構成とプロセスフローであって、小さな処理室で済むもののスループットが低下する。

#### 【0046】

次に、上述の洗浄／乾燥装置 10 を使って、本実施形態例の方法により被洗浄体を洗浄、乾燥する方法を説明する。本実施形態例で洗浄／乾燥する被洗浄体は、犠牲層をエッチングした状態の前述の図 6（c）に示すマイクロマシンである。また、超臨界物質として二酸化炭素を使用する。

先ず、処理室 14 の開口部 12 から複数個のマイクロマシン W を保持した被洗浄体保持カセット 28 を処理室 14 内に収納する。続いて、蓋 18 を閉めて処理

室 14 を密閉状態にする。

次いで、圧力・温度制御手段 30 により圧力、温度を調節して、流体供給源 20 から二酸化炭素を処理室 14 内に導入する。

#### 【0047】

この状態で、まず、圧力・温度制御手段 30 の調節により、流体供給源 20 から超臨界物質として気体状態の二酸化炭素を処理室 14 内に導入する。

導入した二酸化炭素が処理室 14 内で液体となることのないように、つまり二酸化炭素が気体から直接超臨界二酸化炭素になるように、処理室 14 に導入される二酸化炭素の圧力及び温度を圧力・温度制御手段 30 により調節すると共に、処理室 14 内の温度を加熱手段 46 およびその温度制御装置 48 によって調整する。

これにより、微細構造が形成されたマイクロマシン W を気液界面に曝すことなく、処理室 14 内を超臨界流体で満たすことができる。

#### 【0048】

このためには、流体供給源 20 から気体状態で供給された二酸化炭素を、圧力・温度制御手段 30 の調節により臨界温度以上に加熱した状態で、初期状態では常圧に保たれた処理室 14 内に導入する。かつ、加熱手段 46 および温度制御装置 48 によって、処理室 14 内の温度も超臨界物質の臨界温度以上に保持しておく。

#### 【0049】

以上のように、加熱手段 46 および温度制御装置 48 によって処理室 14 内の温度を調整した状態で、処理室 14 に二酸化炭素を供給し続けることにより、処理室 14 内の圧力が超臨界物質の臨界圧力以上に上昇し、二酸化炭素が超臨界二酸化炭素となる。例えば、超臨界物質として二酸化炭素を用いた場合には、二酸化炭素の臨界圧力 7.38 MPa 以上に加圧し、かつ二酸化炭素の臨界温度 31.1℃ 以上に加熱することにより、二酸化炭素が超臨界流体となる。

続いて、処理室 14 内に供給される二酸化炭素に対して、流量調整弁 36 の調整により、第三級アミン化合物供給源 22 から溶解助剤として第三級アミン化合物を供給し添加する。

**【 0 0 5 0 】**

尚、二酸化炭素に対する第三級アミン化合物の添加量の総和は、二酸化炭素の臨界点以上の任意の温度、圧力条件下で第三級アミン化合物が超臨界二酸化炭素に均一に溶解しているとき、超臨界二酸化炭素中 0. 1 m o l % 以上の濃度である。第三級アミン化合物の濃度が、この濃度よりも低いときには、高分子化したエッチングの残渣物を除去することが難しい。

また、第三級アミン化合物は、一般に、臨界温度および臨界圧力が二酸化炭素より高い。従って、二酸化炭素と第三級アミン化合物との混合流体の臨界温度および臨界圧力は、二酸化炭素単独の臨界温度および臨界圧力より高くなるので、第三級アミン化合物が二酸化炭素に良く溶解するように、超臨界二酸化炭素の温度及び圧力を二酸化炭素の臨界温度および臨界圧力より高い 4 0 ℃ 以上及び 1 0 M P a 以上に保持することが望ましい。

**【 0 0 5 1 】**

以上により、第三級アミン化合物が添加された超臨界二酸化炭素が、処理室 1 4 内に供給されることになる。そして、超臨界二酸化炭素を供給し続けることにより、超臨界二酸化炭素によって処理室 1 4 内が満たされ、更に処理室 1 4 の内部圧力が一定圧力以上になると排圧弁 4 2 が開き、処理室 1 4 内が所定の圧力に維持される。この時点で、処理室 1 4 内のガス、例えば空気は超臨界二酸化炭素によって完全に置換されている。

このように、処理室 1 4 内が超臨界二酸化炭素によって完全に置換された状態で、所定時間だけマイクロマシン W を超臨界二酸化炭素に浸漬して洗浄処理を行う。これにより、マイクロマシン W に付着したエッチング残渣物等の微粒子が除去される。

マイクロマシン W から除去されたこれらの微粒子は、超臨界二酸化炭素と共に流体排出ポート 4 0 から排圧弁 4 2 及び排出液分離装置 4 4 を経て処理室 1 4 外に排出される。

**【 0 0 5 2 】**

以上の洗浄処理が終了し、エッチング残渣物等の微粒子をマイクロマシン W から除去した後、第三級アミン化合物供給源 2 2 からの第三級アミン化合物の供給

を停止し、処理室 14 内に超臨界二酸化炭素のみを供給して、第三級アミン化合物が添加された超臨界二酸化炭素を純粹の超臨界二酸化炭素で置換する。これにより、マイクロマシン W のリンス洗浄を行うことができる。

次いで、流体供給源 20 からの二酸化炭素の供給を停止し、処理室 14 内の超臨界二酸化炭素を流体排出ポート 40 から排出して処理室 14 内の温度および圧力を降下させ、処理室 14 内の二酸化炭素を気体状態にする。これにより、処理室 14 内を満たす気体の二酸化炭素により、処理室 14 内に収納されたマイクロマシン W の乾燥、すなわち超臨界乾燥を行うことができる。

#### 【0053】

尚、超臨界乾燥では、処理室 14 内で超臨界流体の状態にある二酸化炭素が液体状態になることがないように、すなわち超臨界二酸化炭素が超臨界流体から直接気体となるように処理室 14 内の温度および圧力を降下させる。

これにより、微細構造が形成されたマイクロマシン W を気液界面に曝すことなく、処理室 14 内を気体で満たすことができる。

#### 【0054】

このためには、例えば、超臨界流体として二酸化炭素を用いたときには、31.1℃以上、7.38MPa 以上の超臨界状態にある処理室 14 内の温度を 31.1℃以上に保持しつつ、処理室 14 内の圧力を大気圧まで減圧することにより、処理室 14 内の超臨界二酸化炭素を超臨界流体から気体状態にすることができる。

その後、処理室 14 内の温度を 31.1℃以上から室温、例えば、20℃まで下げる。これによって、処理室 14 内の二酸化炭素は、超臨界流体から液体となることなく、直接、気体になり、処理室 14 内が乾燥状態になる。

尚、超臨界流体として、二酸化炭素以外の超臨界物質を用いる場合には、二酸化炭素に対する原理と同じ原理を適用して、使用する物質に適した圧力、温度にて洗浄、乾燥を行えばよい。

#### 【0055】

以上の乾燥処理では、流体排出ポート 40 から排出された処理室 14 内の二酸化炭素は、排圧弁 42 及び排出液分離装置 44 を経由して系外に排出される。



二酸化炭素は、気体として排気され、排気ガスとして回収される。一方、二酸化炭素に同伴している物質、例えば溶解助剤の第三級アミン化合物及びエッチング残渣等は、大気圧に戻ることににより液体として分離され、排出液として回収される。回収された排出液や排気ガスは、利用できる状態にして再利用することもできる。

以上の工程を経て、超臨界二酸化炭素を用いた洗浄処理、及び乾燥処理を行うことにより、間隙部を有するマイクロマシンWの表面に図4(c)に示すように付着した残渣物を、図4(d)及び図5(b)に示すように、完全に除去することができる。

#### 【0056】

本実施形態例の方法によれば、浸透性に優れた超臨界二酸化炭素に第三級アミン化合物を溶解助剤として添加することにより、マイクロマシンの微細構造の隙間に超臨界二酸化炭素と共に第三級アミン化合物を供給することができる。

第三級アミン化合物は、エッチング後のレジスト材やポリマー化したエッチング残渣物（以下、単に残渣物と記す）を溶解除去する洗浄能力を持っているので、微細構造に対する超臨界二酸化炭素の洗浄能力を向上させることができる。

しかも、超臨界二酸化炭素は気体の二酸化炭素より密度が高いので、超臨界流体二酸化炭素は、除去された残渣物を微細構造の間から超臨界二酸化炭素に同伴して容易に洗浄、除去することができる。従って、従来のように、超臨界流体による洗浄に続いて湿式洗浄を行うことなく、確実に微細構造の隙間に存在する残渣物を除去することができる。

#### 【0057】

また、従来の洗浄液等の液体に代えて、超臨界流体を用い、処理室14内の温度および圧力を調整して気体から直接超臨界流体に、また超臨界流体から直接気体に相転移させて、微細構造が形成されたマイクロマシンが気液界面を通過しないようにすることにより、マイクロマシンが気液界面の表面張力によって破壊されることを防止できる。これにより、マイクロマシン製造の歩留まりを向上させることができる。

また、本実施形態例では、洗浄処理と乾燥処理とを一括処理しているので、湿

式処理後に超臨界乾燥を行う従来の方法と比較して、洗浄プロセスの工程数を削減することができる。

#### 【0058】

本実施形態例では、マイクロマシンWとよばれる微小な可動素子の製造工程に本発明方法を適用した実施形態例を説明したが、本発明方法は、このようなマイクロマシンの製造工程での洗浄処理への適用に限定されることはなく、微細構造を有する被洗浄体の洗浄処理に広く適用可能であり、同様の効果を得ることができる。

例えば、次の実施形態例2で説明するように、大規模集積回路を備えた半導体装置の製造に際し、電極、配線パターンやレジストパターン等を含む高アスペクト比のパターン構造を形成したウエハの洗浄、これらのパターンを形成するために必要な電子線リソグラフィーやX線リソグラフィー用のマスクの形成に際しては、高アスペクト比のパターンを形成したマスクの洗浄処理にも同様に適用可能である。

#### 【0059】

##### 実施形態例2

実施形態例1では、マイクロマシンを例にして説明したが、上述のように、本発明方法はこれら以外の被洗浄体にも適用できる。本実施形態例は、本発明に係る洗浄方法を図2に示す高アスペクト比の電極構造の洗浄に適用した実施形態例である。図2(a)から(c)は、それぞれ、電極構造を形成する際の各工程の断面図である。

本実施形態例では、先ず、図2(a)に示すように、単結晶Siからなる基板52上に第1の層54として薄い絶縁膜を形成した後、順次、第2の層（絶縁膜）56、第3の層（金属膜）58、及び第4の層（絶縁膜）60を成膜して、積層構造を形成する。

レジスト膜を第4の層60上に塗布し、フォトリソグラフィ処理を行ってレジストマスク62を形成する。

続いて、レジストマスク62上からドライエッチング法により第4の層60、第3の層58、及び第2の層56をエッチングして、図2(b)に示すように、

第3の層（金属膜）58からなる微細なパターンの電極構造64をSi基板52の第1の層54上に形成する。

#### 【0060】

ところで、図2（b）に示すように、第2の層54と第3の層58の側壁にはエッチング残渣が生成しているので、除去する必要がある。

そこで、マイクロマシンを例に説明した実施形態例1と同様にして、洗浄／乾燥装置10を使用し、超臨界流体、例えば超臨界二酸化炭素に第三級アミン化合物を添加して、電極構造64を洗浄処理することにより、微細なパターンが倒壊することなく、図2（c）に示すように、エッチング残渣を除去した微細な電極構造64を形成することができる。

#### 【0061】

尚、実施形態例1及び2では、超臨界流体として超臨界流体二酸化炭素を使用し、溶解助剤として第三級アミン化合物を添加する例を説明したが、溶解助剤の他に必要に応じて微細構造の構成材料、例えば配線金属の防食に有効な防食剤を添加することも効果的である。

また、本発明方法を適用するに当たり、超臨界流体として二酸化炭素以外の超臨界物質を使用する場合には、使用する超臨界物質に適した条件、例えば温度、圧力、溶解助剤の添加量を設定して、洗浄処理及び乾燥処理を行う。

#### 【0062】

##### 【発明の効果】

以上に説明したように、第1の発明方法によれば、有機アミン化合物のうち、特に第三級アミン化合物を超臨界流体に添加することにより、従来のように有機アミン化合物が超臨界流体自体と反応固化することなく、被洗浄体の微細構造の隙間に存在するエッチング残渣等の異物を確実に洗浄、除去し、更に乾燥させることができる。

また、第2の発明方法によれば、1槽式洗浄／乾燥装置を使って、第1の発明方法を適用することにより、洗浄処理と乾燥処理との一括処理が可能になり、工程を削減して、微細構造を備えた被洗浄体の超臨界流体による洗浄／乾燥処理の生産性を向上させることができる。

第1及び第2の発明方法を適用することにより、半導体装置やマイクロマシン等の微細構造を備えた被洗浄体の品質の保持、歩留まり向上、さらには製造コストの削減を達成することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施形態例1の方法を実施する際に使用する洗浄装置の構成を示すフローシートである。

【図2】

図2(a)から(c)は、それぞれ、電極構造を形成する際の各工程の断面図である。

【図3】

図3(a)及び(b)は、それぞれ、GLVデバイスの構成を示す斜視図、及び図3(a)の矢視I-Iの断面でのマイクロマシンの構成を示す断面図である。

【図4】

図4(a)から(d)は、それぞれ、マイクロマシンの製造工程を示す断面図で、図3(a)の線II-IIでの断面に相当する。

【図5】

図5(a)及び(b)は、それぞれ、マイクロマシンの製造工程を示す断面図で、図3(a)の線I-Iでの断面に相当する。

【図6】

図6(a)から(c)は、それぞれ、マイクロマシンの製造工程でのエッチング残渣の付着状況を示す断面図である。

【符号の説明】

10……洗浄／乾燥装置、12……開口部、14……処理室、16……チャンバ、18……蓋、20……流体供給源、22……第三級アミン化合物供給源、24……Oリング、26……締め付け具、28……被洗浄体保持カセット、30……圧力・温度制御手段、32……三方弁、34……流体供給ポート、36……流量調整弁、38……供給口、40……流体排出ポート、42……排圧弁、44……

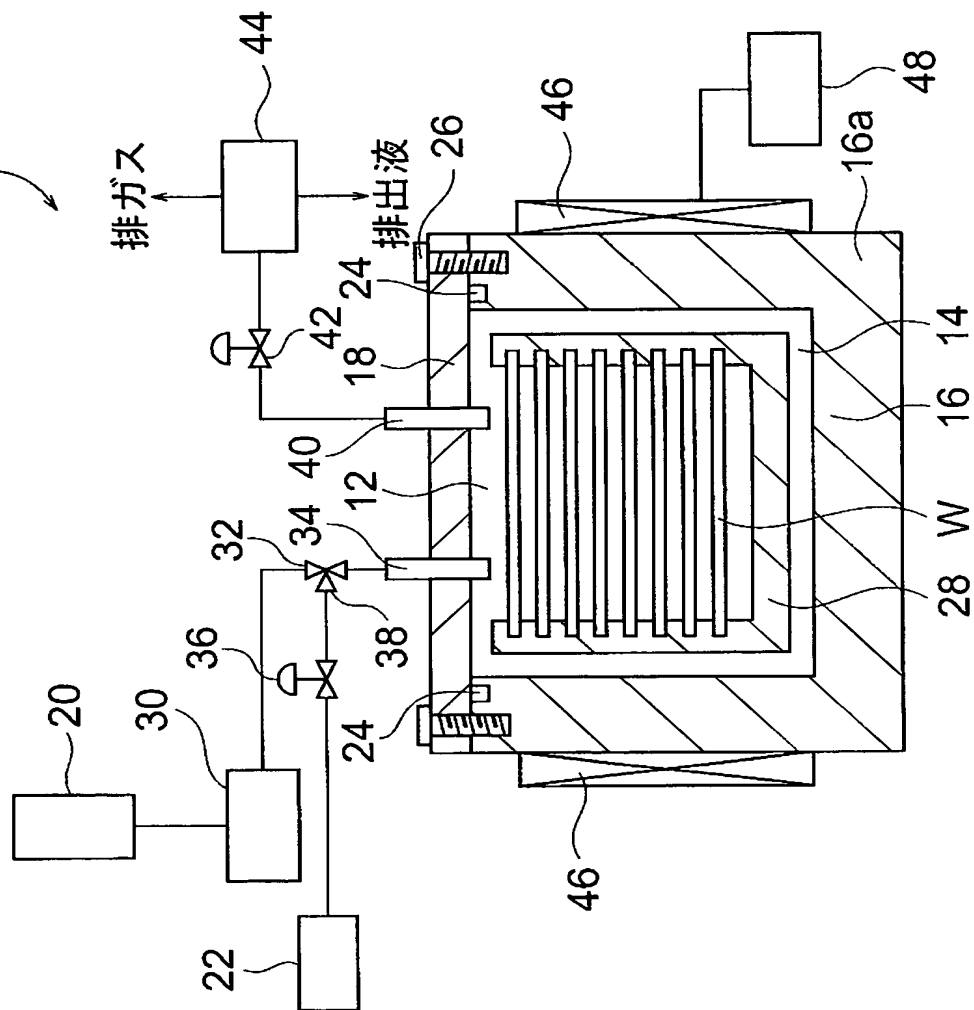
…排出液分離装置、46……加熱手段、48……温度制御装置、52……基板、  
54……第1の層、56……第2の層（絶縁膜）、58……第3の層（金属膜）  
、60……第4の層（絶縁膜）、62……レジストマスク、64……電極構造、  
70……GLVデバイス、72……マイクロマシン、74……光反射面、76…  
…静電駆動型ブリッジ、78……基板、80……基板側電極、82……空隙部、  
84……メンブレン、86……光反射膜兼メンブレン側電極、88……犠牲層、  
90……レジストマスク、92……ストライプ状の積層構造。

【書類名】

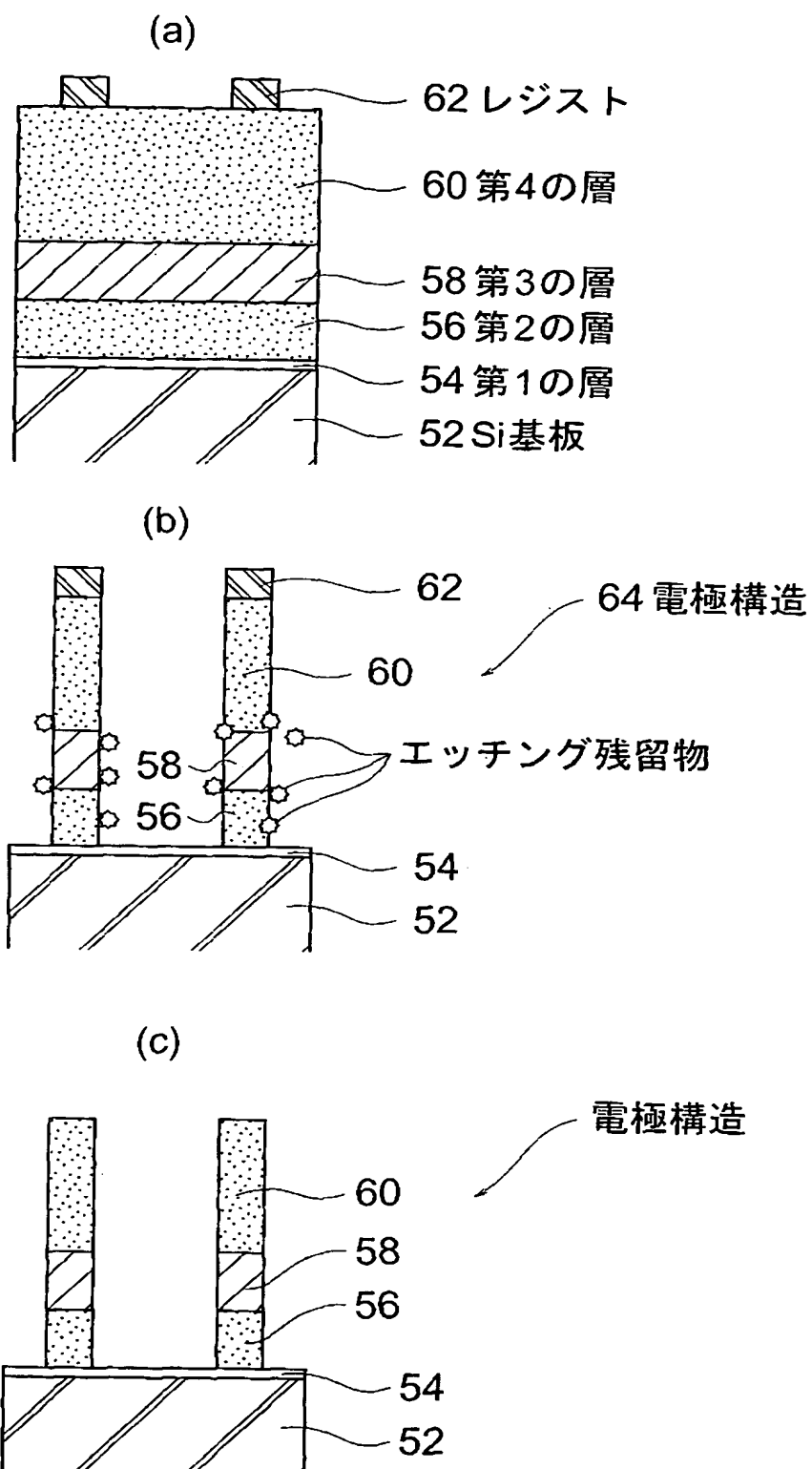
図面

【図 1】

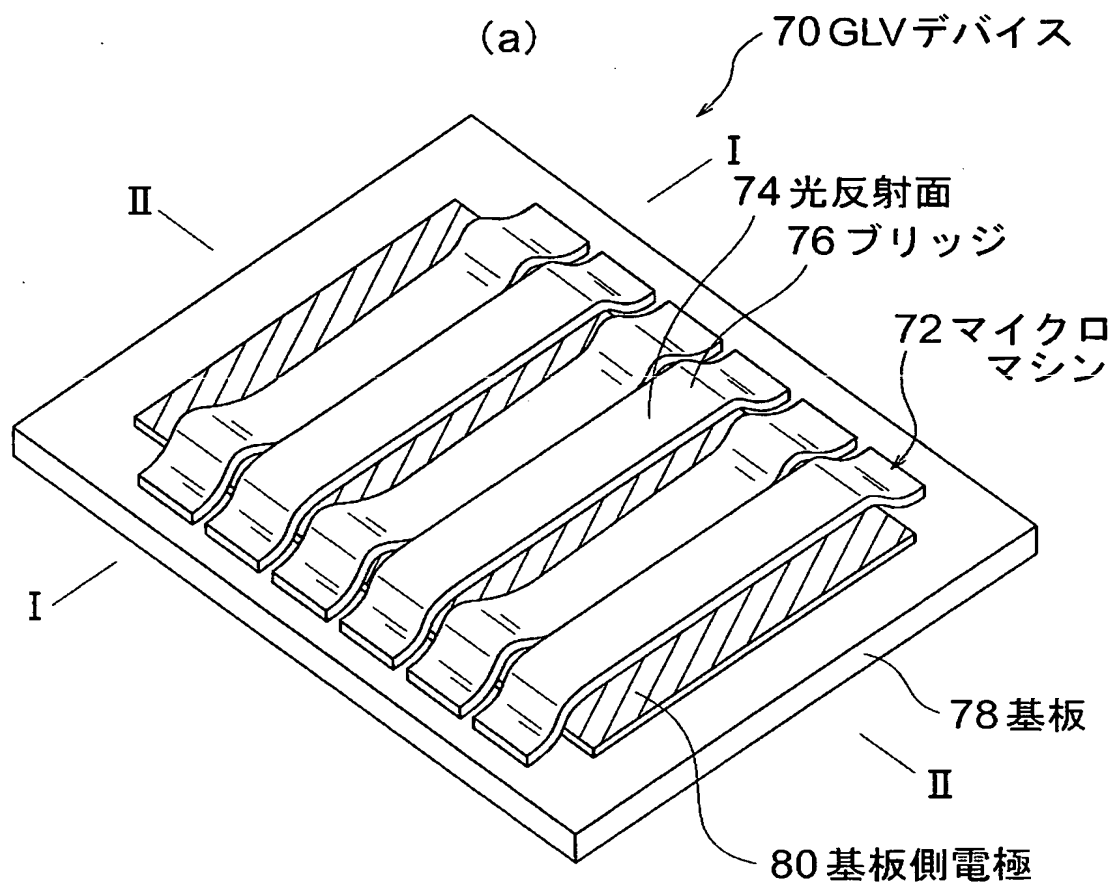
10 洗浄／乾燥装置



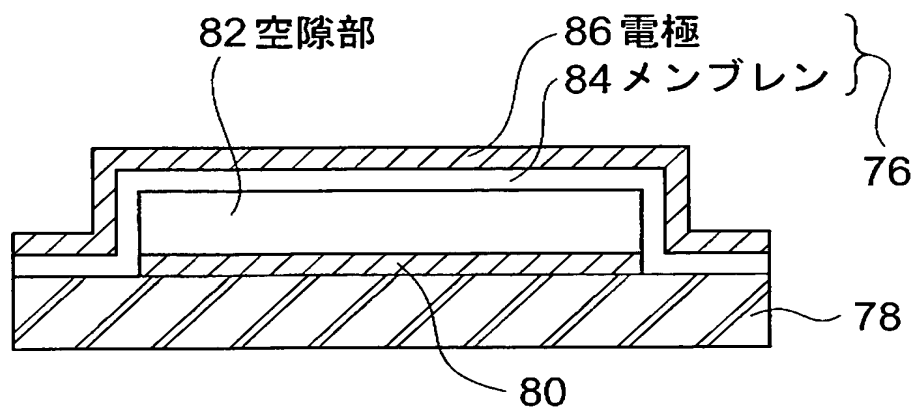
【図 2】



【図 3】

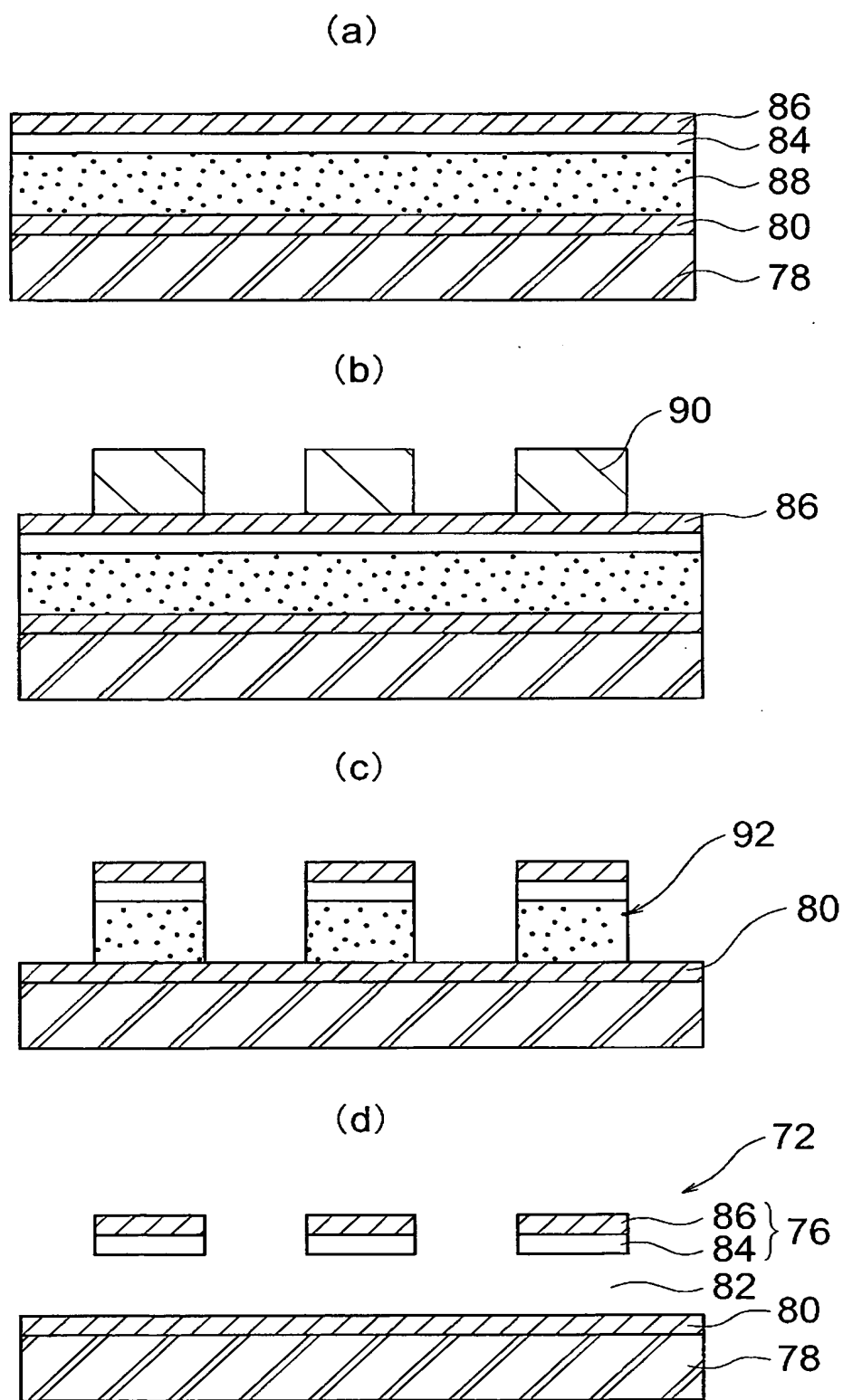


(b)

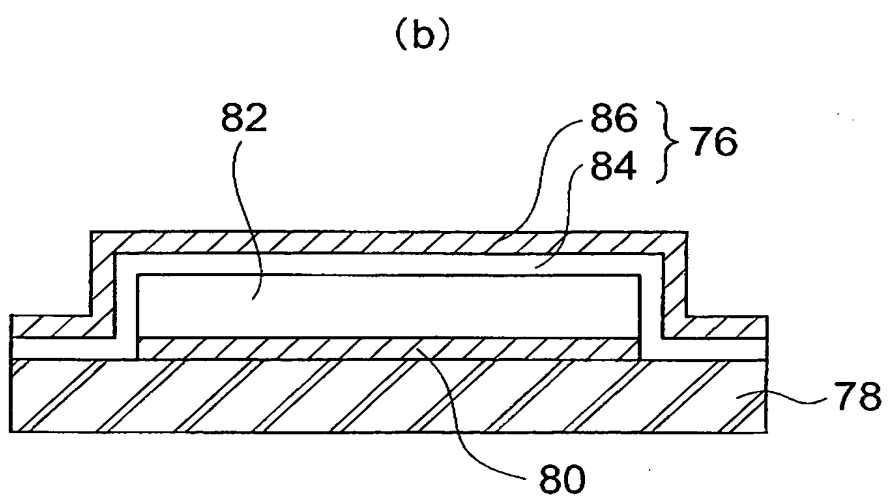
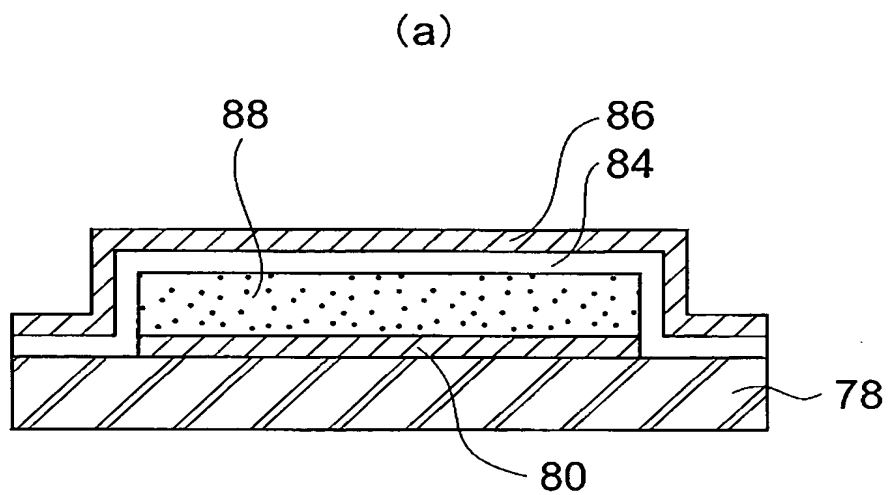




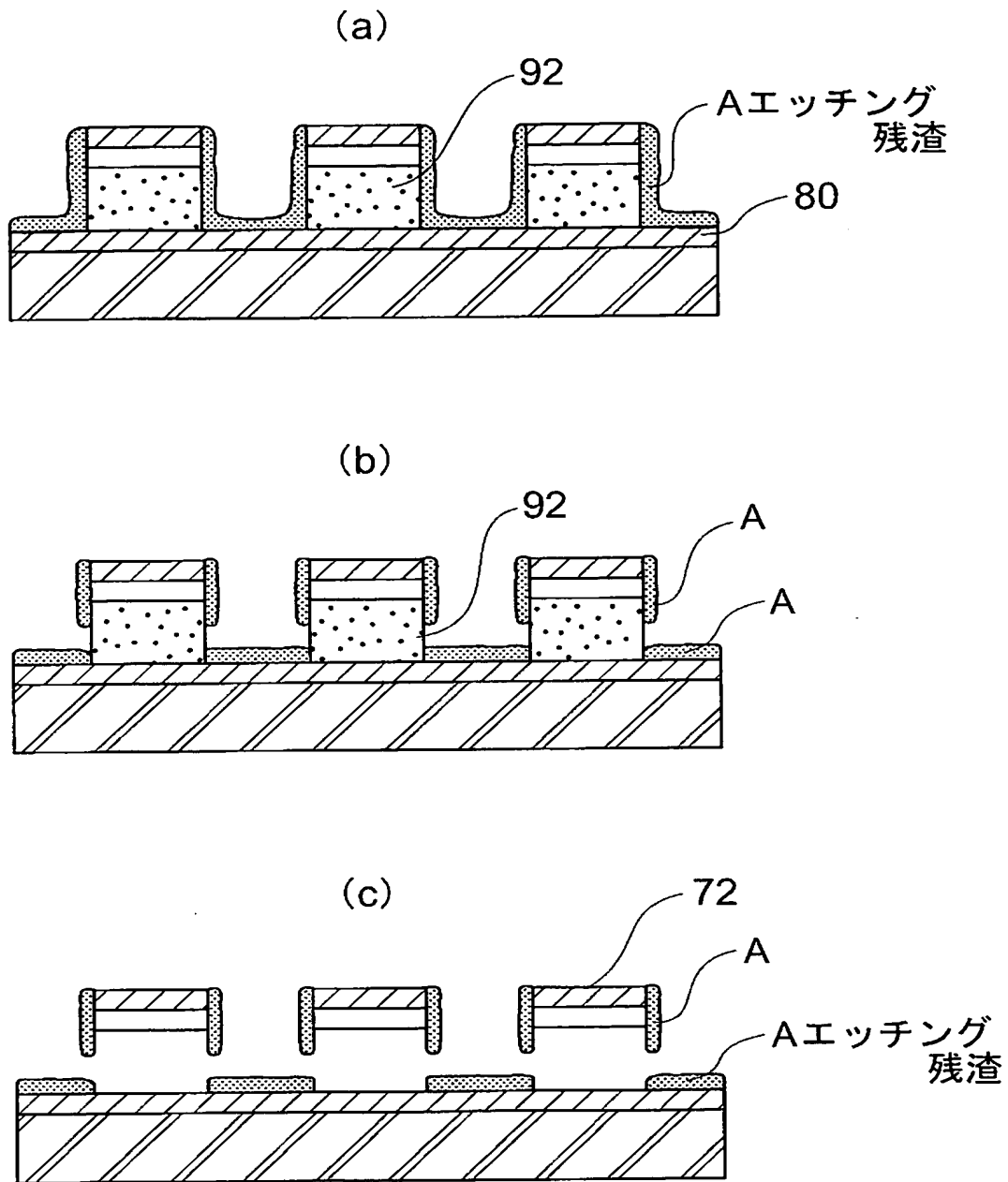
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 微小構造を有する被洗浄体を超臨界流体により簡易なプロセスでトラブルなく洗浄する方法を提供する。

【解決手段】 本方法では、先ず、被洗浄体を処理室 1 4 内に収納し、密閉する。圧力・温度制御手段 3 0 により圧力、温度を調節しつつ、供給源 2 0 から気体状態の二酸化炭素を処理室に導入し、圧力及び温度を調整して気体から、直接、超臨界二酸化炭素に相転移させる。次に、供給源 2 2 から所定量の第三級アミン化合物を添加する。排圧弁 4 2 が開き、処理室内が超臨界二酸化炭素で完全に置換されるまで、超臨界二酸化炭素を供給する。所定時間だけ被洗浄体を超臨界二酸化炭素に浸漬して洗浄処理を行い、被洗浄体に付着した異物を除去する。次に、第三級アミン化合物の供給を停止し、超臨界二酸化炭素のみを供給して、第三級アミン化合物が添加された超臨界二酸化炭素を純粋の超臨界二酸化炭素で置換し、被洗浄体のリンス洗浄を行う。次に、二酸化炭素の供給を停止し、処理室内の超臨界二酸化炭素を排出して処理室内の温度および圧力を降下させ、処理室内の二酸化炭素を気体状態にして、被洗浄体を超臨界乾燥する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 4 0 8 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
氏 名	ソニー株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 4 0 8 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 6 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社